

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年7月14日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/064413 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

G03F 7/32, 7/00

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/019115

(22) 国際出願日:

2004年12月21日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2003-433220

2003年12月26日 (26.12.2003) JP  
特願2004-001318 2004年1月6日 (06.01.2004) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野田 尚之 (ONODA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒4160939 静岡県富士市川成島100 旭化成西アパート316号 Shizuoka (JP). 高橋 勝弘 (TAKAHASHI, Katsuhiro) [JP/JP]; 〒4170001 静岡県富士市今泉3984-19 Shizuoka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドブック」を参照。



A1

WO 2005/064413 A1

(54) Title: WATER-DEVELOPABLE PHOTOPOLYMER PLATE FOR LETTERPRESS PRINTING

(54) 発明の名称: 凸版印刷用水現像感光性樹脂版

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a water-developable photopolymer plate for letterpress printing comprising an exposure step, a development step and a post-exposure step wherein the photopolymer plate is brought into contact with a liquid containing a modified silicone compound and/or a fluorine compound during or after the exposure step.

(57) 要約: 本発明は、露光工程、現像工程および後露光工程を含む凸版印刷用水現像感光性樹脂版の製造方法であって、露光工程以降に変性シリコーン化合物および/またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることを含む、上記方法を提供する。

## 明 細 書

## 凸版印刷用水現像感光性樹脂版

## 技術分野

[0001] 本発明は、凸版印刷用水現像感光性樹脂版及びその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 一般的な凸版印刷用感光性樹脂版は、例えば特許文献1～3に記載されるように、露光、現像および後露光工程を経て、製造される。

フレキソ印刷用感光性樹脂版を用いた印刷方式は、凹凸のある樹脂版の凸部の表面に、インキ供給ロール等で、インキを供給し、次に、樹脂版を被印刷体に接触させて、凸部表面のインキを被印刷体に転移させる方式である。このようなフレキソ印刷においては、しばしば、長時間印刷中に、インキが樹脂版の凸部のショルダーパートに付着してきたり、凹部にインキが入り込んだりすることがある(以下、版面汚れ)。その結果、本来の絵柄でない部分まで印刷されることがある。このような場合には、一旦、印刷を中止し、樹脂版面をアルコール等の洗浄液を用い、布等で拭き取る必要があり、経済的に不利になる。

[0003] 他方、従来の凸版印刷用感光性樹脂版の現像に際しては有機溶剤を用いる方法が一般的であるが、環境保護の観点から水系の現像液が使用可能な版の開発が盛んに行われている。そのような水系の現像液を用いた技術が、例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7等に提案されている。水現像感光性樹脂版では水現像性を付与するため、液状樹脂としてオリゴマーやモノマーを極性の高いものを使用する。固体状の樹脂としては組成上の主体であるポリマーに極性基のものを導入するか、もしくは極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散して使用するような手法がとられるのが一般的である。特に後者の方法の方が版の耐久性が良好である事や高精細な版面形成が可能な事から好ましく用いられる。

[0004] このような組成の特徴の結果、凸版印刷用水現像感光性樹脂版においては熱可塑性エラストマーのような疎水性のポリマーが主体の溶剤現像感光性樹脂版と比べて版表面の極性がより高まる。そのため、インキに対する親和性が過度に高まってし

まう。その結果、前述のようなインキが樹脂版の凸部のショルダー部分への付着する、凸部へインキが入り込むといった現象がさらに起こりやすい。

[0005] また、特に近年凸版印刷の高精細印刷への適用が進んでおり、色や濃度の階調を出すための網点をもちいて印刷がなされる。その際、高線数のハーフトーン印刷で用いられる微細な網点のレリーフ周囲で余分なインキが絡み、即ちドット間のブリッジングが生じる。その結果、著しい印刷品質の低下により事実上使用不可能となる。さらには、凸版印刷をもちいてプラスチックのフィルムに印刷することも盛んに行われるようになってきた。しかし、従来の凸版印刷用水現像感光性樹脂版では被印刷体を紙からインキ吸収性の低いプラスチックフィルム基材に置き換えた場合には、インキの転移性が悪く、印刷のベタ部の濃度が低く、ぼやけた印刷しかできること;それを補うべく印刷の圧力をかけて印刷しようとベタ濃度のわずかな改善と引き換えに線や点の太りという重大な欠陥を生じるため、バランスの良い印刷ができないことという欠点を生じる。

[0006] このように、従来の凸版印刷用水現像感光性樹脂版ではそのインキに対する性質から印刷可能な図柄や被印刷体が限られる。そのために、その環境対応性にもかかわらず使用が制限されているのが現状である。

[0007] 樹脂版の版面汚れに関しては、種々の方法が提案されている。

特許文献8には、版表面に有機フッ素化合物を、はけ塗りやスプレー方式で付着させる技術が記載されている。しかし、低線数の網点印刷での場合でしか効果がでないことや持続効果も不充分であり、前記のような課題の解決には至らない方法である。

[0008] 特許文献9には、シランカップリング剤、シリコーンオイル、シリコーングリースより選ばれた材料を感光性樹脂に内部添加した後、感光性樹脂表面上に移行させる方法が記載されている。本方法の目的は製版作業等での引き裂き傷の発生防止のための方法であり、基本的にシリコーン化合物をブリードさせる方法である。そのため、印刷時に表面から除去され、シリコーンによる表面の疎水性効果の持続性は全く期待できない。

[0009] 特許文献10には、シリコーン系化合物やフッ素系化合物の水系エマルジョンと水

性樹脂の混合物を塗布する方法が提案されている。しかし、浸透力の低い水系の溶液を塗布するため、版面汚れ防止の効果は、必ずしも十分ではない。特にロングラン、又はリピート印刷においてこれらの効果は継続しがたく、効果を維持させる為には繰り返し塗布する必要がある。

[0010] 特許文献11には、水現像可能な組成物中の重合性材料と共に重合可能なフッ素、塩素、珪素を含む疎水性化合物を内部添加して版表面の接触角を大きくする方法が提案されている。本方法は、感光性樹脂成分と共に重合させることで版面の疎水化が樹脂に固定される点で優れている。しかし、明細書中にも言及されているように、適用可能な樹脂がポリウレタン系やポリビニルアルコール系、ポリエステル樹脂系あるいはナイロン樹脂系などの液状またはペースト状の均一系の樹脂に限られている。このような技術を、特に水現像感光性樹脂でも版の耐久性を有すると共に高精細な版面形成が可能な極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散した樹脂系に適用しようとすると思わぬ不都合を生じる事が本発明者によって明らかにされた。その不都合とは、フッ素化合物やシリコーン化合物を極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散した樹脂系に添加してゆくと、樹脂からブリードしてしまうか、もしくは版に濁りを生じてしまい、露光時に光の散乱を引き起こすことになる。そのため、例えば細線の形成不良や点の形状不良など画像形成性が悪化してしまうことである。画像形成性の悪化を極力抑える程度の疎水性化合物の添加では、今度は版表面の疎水化効果が小さくなってしまって、目的が達成されないのである。版の濁りに関しては、その作用機構は明確になっていないが、次のように考えられる。すなわち、極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散した樹脂系では、疎水性物質が極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーの界面に存在しやすく、その界面での光の散乱を増幅するためではないかと推定される。

特許文献1:特開平10-171111号公報

特許文献2:特開昭63-088555号公報

特許文献3:特開平05-134410号公報

特許文献4:特許3508788号明細書

特許文献5:特公昭58-33884号公報

特許文献6:特許第2940006号明細書

特許文献7:特許第2985655号明細書

特許文献8:特開昭51-40206号公報

特許文献9:特開昭60-191238号公報

特許文献10:特開2002-292985号公報

特許文献11:特開平6-186740号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明における課題は、凸版印刷用水現像感光性樹脂版を用い、その画像形成性を悪化させる事なく、高い精細性とベタ部の高い濃度をバランスよく印刷でき、かつ版面のインキ汚れを長期間防止し、版拭きなどの印刷作業時の煩雑な操作を極力防止できる感光性樹脂版の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討した。その結果、露光工程以降に樹脂版の版面をシリコーン系化合物および／またはフッ素系化合物を含有した液と接触させることで課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明の構成は、下記の通りである。

(1)露光工程、現像工程および後露光工程を含む凸版印刷用水現像感光性樹脂版の製造方法であって、露光工程以降に変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることを含む、上記方法。

(2)感光性樹脂が極性基含有ポリマーと疎水性ポリマーとを含むバインダーポリマー；エチレン性不飽和化合物；及び光重合開始剤を含む、(1)記載の方法。

(3)変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物が、水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、フェニル基を含む芳香族炭化水素基、メチルスチリル基を含む芳香族炭化水素で置換された炭化水素基、ヒドロキシフェニル基を含む水酸基で置換された芳香族炭化水素基、アルコキシル基、(ポリ)エーテル基、ウレタン基から選ばれる1種以上の変性基を有するものである、(1)または(2)に記載の方法。

(4) 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させた後に活性光線を照射することを含む、(1)から(3)のいずれか1項に記載の方法。

(5) 現像工程の後であって後露光工程の直前に変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることを含む、(4)記載の方法。

(6) 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する現像液を用いて現像することを含む、(4)または(5)に記載の方法。

(7) 変性シリコーン化合物が、水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、(ポリ)エーテル基からなる群から選ばれる1種以上の変性基を有するシリコーン化合物である、(6)に記載の方法。

(8) 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させながら後露光工程を行うことを含む、(1)から(3)のいずれか1項に記載の方法。

(9) 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液が現像液である、(1)記載の方法。

(10) 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する、凸版印刷用水現像感光性樹脂版を製造するための現像液。

(11) (a) 1つまたは2つ以上の界面活性剤1～50重量部、(b) 変性シリコーン化合物0.01～20重量部、(c) アルキルグリコールエーテル0.2～20重量部、及び(d) アルカリビルダー0.1～10重量部を含有する、(10)に記載の現像液。

(12) 変性シリコーン化合物が水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、(ポリ)エーテル基からなる群から選ばれる1種以上の変性基を有するシリコーン化合物である、(10)または(11)に記載の現像液。

(13) (1)～(9)のいずれか1項に記載の方法により作成された、凸版印刷用水現像感光性樹脂版。

(14) 表面に珪素が0.1at%以上の相対元素濃度で存在する、凸版印刷用水現像感光性樹脂版。

(15) (13)もしくは(14)に記載の凸版印刷用水現像感光性樹脂版であって、酢酸エチル／イソプロピルアルコール=20／80(重量比)の溶剤にて処理する前後における表面濡れ性指示薬直径の変化率が25%以下である、上記凸版印刷用水現像感光性樹脂版。

(16) (13)もしくは(14)に記載の凸版印刷用水現像感光性樹脂版であって、酢酸エチル／イソプロピルアルコール=20／80(重量比)の溶剤にて処理した後における樹脂表面に珪素が0.1at%以上の相対元素濃度で存在する、上記凸版印刷用水現像感光性樹脂版。

## 発明の効果

[0014] 本発明の製造方法により、画像形成性を悪化させる事なく、高い精細性とベタ部の高い濃度をバランスよく印刷でき、かつ版面のインキ汚れを長期間防止し、版拭きなどの印刷作業時の煩雑な操作を極力防止できる凸版印刷用水現像感光性樹脂版を提供することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明について、その好ましい形態を中心に、詳細に説明する。

本発明の凸版印刷用水現像感光性樹脂版は、露光、現像および後露光工程を経て製造される。露光前の樹脂が、室温で流動性があるものでも固体であってもよく、通常版の厚みは0.5～10mmの範囲で用いられる。水現像感光性樹脂版として公知の樹脂のものを使用することができる。例えば、上記の特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7等に提案されている樹脂がその例である。基本的な構成として、オリゴマーもしくはポリマー成分と重合性モノマー成分と光開始剤および安定剤から構成される。版の物性に最も影響の大きいオリゴマーもしくはポリマー成分に用いられる材料も多岐にわたり、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル樹脂系あるいはナイロン樹脂系から、極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散した樹脂系(バインダーポリマー)を用いる場合まで様々である。特に極性基含有ポリマーと疎水性のポリマーを混合・分散した樹脂系を用いるものは、版の耐久性や

高精細な版面形成性が優れており、印刷における汎用性が高く有用な樹脂系である。このような樹脂系の例としては以下のようなものが例示できる。

[0016] 極性基含有ポリマーとしてはカルボキシル基、アミノ基、水酸基、磷酸基、スルfonyl酸基等の親水性基、もしくはそれらの塩を有する水溶性、又は水分散性共重合体が挙げられる。さらに具体的には特許第2128098号明細書に記載されているカルボキシル基含有NBR、カルボキシル基含有SBR;特開平5-7705号明細書、特開昭61-128243号明細書、特開平6-194837号明細書、特開平7-134411号明細書等に記載されたカルボキシル基を含有した脂肪族共役ジエンの重合体;特開平9-15860号明細書に記載された磷酸基、又はカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物の乳化重合体;特開平3-206456号明細書に記載されているスルfonyl酸基含有ポリウレタン;特願2000-361371に記載されたカルボキシル基含有ブタジエンラテックスなどが例として挙げられる。これらの親水性重合体類は単独で用いても良いし2つ以上を併用しても良い。

[0017] これと併用される疎水性のポリマーとしては共役ジエン系炭化水素を重合して得られる重合体、又は共役ジエン系炭化水素と、モノオレフィン系不飽和化合物を重合して得られる共重合体があり、例えばブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロブレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン-スチレン共重合体等が挙げられる。これらの疎水性ポリマーは1つでも2つ以上を併用しても良い。

[0018] これらオリゴマーもしくはポリマー成分と併用される重合性モノマーに特に制限は無い。例えばエチレン性不飽和酸とアルコール類のエステル化合物などがあり、文献「光硬化技術データブック(テクノネット社発行)」等に記載された化合物が利用できる。具体的にはヘキシル(メタ)アクリレート、ノナン(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチル、2-ブチルプロパンジオール(メタ)

アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、ECH変性アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐、環状の单官能モノマー;又はヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、2-エチル、2-ブチルプロパンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ECH変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ECH変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエート(メタ)アクリレート、EO(PO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐、環状の多官能モノマーなどが挙げられる。またはジオクチルフマレート等のアルコールとフマル酸のエステル、又はラウリルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどN置換マレイミド誘導体などを挙げることができる。

[0019] その他の成分として用いられる光重合開始剤としては文献「光硬化技術データブック(テクノネット社発行)」、「紫外線硬化システム(総合技術センター発行)」等に記載されたものが例示できる。具体的にはベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、ベンジルメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビスアシルフオスフインオキサイド、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル、2-モルフォリノプロパン-1-オン、チオキサントン、ベンジル、アンスラキノンなどが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上を併用しても良い。

[0020] その他、必要に応じて重合禁止剤、可塑剤、染料、紫外線吸収剤、耐オゾン剤等の添加剤を配合することができる。可塑剤としては液状1, 2(又は1, 4)-ポリブタジ

エン、1, 2(または1, 4)-ポリイソプレン、又はこれらの末端変性品、ナフテン油、パラフィン油等の炭化水素油等が挙げられる。重合禁止剤としてはハイドロキノン、P-メトキシフェノール、2, 4-ジ-t-ブチルクレゾール、カテコール、t-ブチルカテコール等のフェノール類などが挙げられる。

[0021] 固体状の感光性樹脂の場合、通常、ポリエチレンテレフタレート支持体(必要に応じてアンチハレーション効果を付与されたものを使用)と粘着防止層を有するフィルムを用いて板状に成形する。フレキソCTPといわれるデジタル版の場合には、上記支持体とレーザーアブレーション能を持つ層を有するフィルムを用いて板状に成形される。液状の感光性樹脂の場合、市販の液状感光性樹脂用の製版機上で支持体とフィルムの間に樹脂を投入して、露光される。

[0022] 通常、水現像感光性樹脂板は露光工程(活性光線露光工程)、現像工程(未露光部の洗浄除去工程)を行った後、後露光工程を経て製造される。本発明においては、露光工程以降にシリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることが必要である。ここでいうシリコーン化合物とはメチル基を代表とするアルキル基を有するアルキルシロキサンを主たる骨格とするオリゴマーもしくはポリマーをいい、一般的にシリコーンオイルなどと称される場合もある物質である。また、ここでいうフッ素化合物とは炭素水素化合物の水素基の一部もしくは全部をフッ素で置換した化合物をいう。

[0023] 本発明で用いるシリコーン化合物及び／またはフッ素化合物は樹脂成分と相互作用および／または反応性を有する官能基を有していることが望ましい。具体的には水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、フェニル基を含む芳香族炭化水素基、メチルスリチル基を含む芳香族炭化水素で置換された炭化水素基、ヒドロキシフェニル基を含む水酸基で置換された芳香族炭化水素基、アルコキシル基、(ポリ)エーテル基、ウレタン基等の官能基が好ましいものとして挙げられる。このような1種以上の変性基を有するシリコーン化合物および／またはフッ素化合物を称して変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物という。これらの変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物においては、上記の1種以上の変性基が、Si原子および／またはF原子と

直接結合していてもよいし、もしくはSi原子、F原子に結合している炭化水素基の水素原子の1個または2個以上と置換されていてもよい。

[0024] 変性基のないシリコーン化合物、例えばジメチルシロキサンを主鎖とするシリコーンオイル、及び／又はフッ素化合物、例えばパーフロロカーボンやハイドロフロロエーテル、ハイドロフロロカーボン等のフッ素オイル、を感光性樹脂版に接触させても、感光性樹脂版表面の疎水化効果が発現しないか、もしくは印刷の初期に失われてしまうことが本発明者らの検討で明らかになった。この現象はおそらく、これらの化合物の樹脂板に対する浸透性や、分子間の相互作用や反応性が極めて乏しいため、樹脂板の表面に定着しないためと推察できる。

[0025] 上記変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物を版表面と接触させる方法はどのような方法でもよい。例えば有機溶剤、又はアルコール類、好ましくは炭素数が1個から6個のアルコール類、更に好ましくはエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどに溶解させた処理液を予め作成しておく。そして、露光工程後の適当な時に版を処理液に浸漬、又は処理液をアトマイザー、刷毛などを用いて版表面に塗布することができる。このような処理液中のシリコーン系化合物及び／またはフッ素系化合物の濃度は、通常0.001重量%から50重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01重量%から20重量%、さらに好ましくは0.1重量%から10重量%以下の範囲で使用される。この範囲より低い場合には、充分な疎水化効果が得られないし、この範囲を越える高い濃度に場合には、処理にかかるコストのみが増大し好ましくない。必要に応じて、シリコーン系化合物やフッ素系化合物を含有する溶液に、消泡剤、酸化防止剤あるいは防腐剤等の添加剤を加えても良い。

[0026] その他、感光性樹脂の現像工程で用いられる現像液中に溶解もしくは分散させ、露光工程を経た感光性樹脂版を現像させながら変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物を版表面と接触させることもできる。この方法は新たに変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物を版表面と接触させる工程を増やすことなく実施できる点で好ましい実施の形態である。

[0027] 現像方式としては公知の方法でよい。具体的には版を洗浄液に浸漬させた状態でブラシを用いて未露光部を溶解、又は搔き落とす現像方式、スプレーなどで版面に

洗浄液を振りかけながらブラシで未露光部を溶解、又は搔き落とす現像方式などが挙げられる。水現像感光性樹脂版の現像液は公知のものを使用することができる。通常、有効成分として界面活性剤を含有している。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。これらは単独で用いても2種類以上を混合して使用してよい。

[0028] アニオン系界面活性剤の例としては硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化オレфин、アルキルベンゼンズルフォン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルфон酸塩、磷酸エステル塩、ジチオ磷酸エステル塩などが挙げられる。両性活性剤の例としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤の例としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型界面活性剤やグリセロール脂肪酸エステル、ペントエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール、およびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエステル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等の多価アルコール型界面活性剤などが挙げられる。

[0029] これらに加え、版の洗浄性の向上、及びシリコーン系化合物の版内への浸透性を向上させるためにアルキルグリコールエーテルのような水と混合可能な有機溶剤を浸透剤として添加することは有効な方法である。浸透剤は洗浄する樹脂の組成により選択することができる。例えばジブチルジグリコールエーテルなどのモノもしくはポリエチレングリコールエーテル型非イオン浸透剤等が挙げられる。

その他の成分としてアルカリビルダーと称されるPH調整剤を含有させても良く、アルカリビルダーとしては有機材料、無機材料のどちらも使用でき、pHを9以上に調整できるものが望ましい。例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0030] 現像液中の界面活性剤や浸透剤、ビルダーの量には特に制限はない。通常、界

面活性剤の量としては現像液の重量に対して、1重量部～50重量部、より好ましくは3重量部～20重量部である。浸透剤は通常、現像液の重量に対して、0.2重量部以上、20重量部以下の範囲で用いられる。より好ましくは0.2重量部以上、10重量部以下である。アルカリビルダーは通常、現像液の重量に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。これら成分の量が上記の範囲より少ない場合には現像にかかる時間が長くなりすぎるなどの不都合がおき、上記範囲より大きい場合コストの観点で好ましくない。

[0031] 上述のように、感光性樹脂の現像工程で用いられる現像液中に溶解もしくは分散させ、露光工程を経た感光性樹脂版を現像させながら変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物を版表面と接触させることができる。この方法を用いる場合には、特に、現像液への溶解もしくは分散の安定性の観点から水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、(ポリ)エーテル基から選ばれる1つまたは2つ以上の変性基を有する変性シリコーン系化合物及び／またはフッ素系化合物が特に好ましい。これらの変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物においては、上記の1種以上の変性基が、Si原始および／またはF原子と直接結合していてもよいし、もしくはSi原子、F原子に結合している炭化水素基の水素原子の1個または2個以上と置換されていてもよい。変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物の現像剤中の濃度としては、0.01重量部～20重量部が好ましく、より好ましくは0.1重量部～5重量部である。この範囲より低い濃度では充分な疎水化効果が得がたい。一方、この範囲より高い濃度では処理にかかるコストのみが増大し、場合によって現像液の現像速度を低下させるなどの弊害があり好ましくない。

2種類以上の薬剤を併用する場合、薬剤間の比率は任意でよいが、合計量は上記範囲に入ることが望ましい。

[0032] 本発明の方法においては、変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物の変性基の効果により、感光性樹脂の表面に高濃度に疎水性を発現するシリコーン分子やフッ素を有する分子が存在させる事ができる。樹脂中の成分との相互作用や反応により表面に固定化するので、効果的にかつ持続的に印刷時における諸問題を回

避できるものと推定される。従って、用いる感光性樹脂の種類によって変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物の変性基の種類や量は適宜選択されるべきである。

[0033] しかしながら、例えば印刷に溶剤系のインキなど版自身への浸透性の高いものを使用する場合において、徐々にではあるが疎水化効果が失われてゆく現象がみられる場合がある。そのような場合、変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物と接触させた後に活性光線を照射することにより疎水化効果の持続性が向上することを本発明者らは見出した。ここでいう活性光線とは少なくとも300nm以下の波長の光を有するものである。これに必要に応じて300nm以上の波長の光を有する活性光線を併用してもかまわない。これらの波長の異なる複数種の活性光線を照射する場合は、同時に照射しても、別々に照射してもかまわない。また、照射は版を空气中で露光処理しても、酸素を経内から除外した状態、即ち真空条件、窒素ガス、又は他の不活性ガス雰囲気下、又は版を水中に浸漬した状態等で実施してもかまわない。

[0034] 疎水化効果の持続性の向上効果についてその理由は明確になってはいない。感光性樹脂版を露光した後においても、光重合開始剤が残存しており、これに活性光線を照射することで版の表面付近に反応活性種が発生し、樹脂成分や変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物間に結合を生じるためではないかと推定している。活性光線の照射は、露光工程の後、変性シリコーン及び／またはフッ素化合物と感光性樹脂版とを接触させた以降であればいつでもよい。通常、感光性樹脂版は露光、現像および後露光工程で作成される。従って、現像工程の後であって後露光工程の直前で変性シリコーン及び／またはフッ素化合物と感光性樹脂版とを接触させてから後露光と活性光線の照射を一度に行っても良い。例えば水中に変性シリコーン及び／またはフッ素化合物分散させた状態で後露光と活性光線の照射を一度に行う方法でも良い。あるいは、活性光線の照射は、後露光工程とは別個に適当な工程で実施しても良い。活性光線の線源の種類や、光線の照射量は、適切に効果が得られる条件を選択して実施すべきである。

[0035] 本発明者らは、本発明の方法に従って変性シリコーン化合物及び／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることによって製造された感光性樹

脂版の効果についてさらに詳細に検討した。その結果、特定の条件で溶剤に浸漬した後の感光性樹脂版の表面性質の変化を測定する事によって、本発明による感光性樹脂版が実印刷において発揮することを所望されている効果、特に効果の実用上の持続性について確認できる方法を見出した。

[0036] その方法とは溶剤インキに用いられる酢酸エチルとイソプロピルアルコールを20対80の重量比に混合した溶剤に20°Cで4時間浸漬した後、さらに60°Cで4時間以上乾燥した版表面の表面濡れ性を、本処理実施前の感光性樹脂版の表面濡れ性と比較する方法である。ここでいう表面濡れ性の測定方法は、室温20°C、湿度70%の雰囲気下で、JIS K6768の試験方法において使用する30dyne/cmの濡れ張力試験用標準液をベタ版表面上に20mmの高さから0.5ml滴下し、滴下後30秒後の液滴の直径を測定する。液滴の直径はX、Y方向の平均を取り、各サンプル3回測定してその平均値を結果とした。酢酸エチルとイソプロピルアルコール混合溶剤を用いての前記の処理前後において、その指示薬の直径は大きくなる傾向、つまり疎水性が低下する傾向にある。しかし、その変化率が25%以内より好ましくは15%以内であれば、実印刷での効果の実用上の持続性が達成できることを見出した。この方法を酢酸エチルとイソプロピルアルコール混合溶剤に替えて、UVインキなど版に対する浸透性が高いインキで行っても同様の結果が得られることも判った。従って、変性シリコーン系化合物及び／またはフッ素系化合物を版表面と接触させたものを酢酸エチル／イソプロピルアルコール=20／80(重量比)の溶剤にて処理する前後における表面濡れ性指示薬直径の変化率が25%以下である水現像感光性樹脂凸版も本発明の態様の一つである。

[0037] さらに本発明者らは、処理した感光性樹脂版の表面を科学的に解析する方法を鋭意検討した。その結果、特に変性シリコーン化合物を用いる場合において、XPSによる感光性樹脂版の表面に存在する珪素の相対元素濃度の測定値が酢酸エチルとイソプロピルアルコール混合溶剤での処理後において、0.1at%以上、より好ましくは0.5at%以上存在する感光性樹脂版が実印刷での効果の実用上の持続性が達成できることを見出した。なお、ここで「at%」とは、感光性樹脂版の表面における原子数についての割合を示すものである(相対元素濃度)。酢酸エチルとイソプロピルア

ルコール混合溶剤での処理後における、変性シリコーン化合物に接触させた感光性樹脂版の表面の珪素濃度が0.1at%以上である水現像感光性樹脂版も本発明の態様の一つである。

[0038] 本発明の方法に用いられる水現像感光性樹脂凸版の樹脂中に、本発明の方法で感光性樹脂版の露光工程以降で感光性樹脂版との接触に用いられる変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を内添させてもかまわない。しかし、既に述べたように感光性樹脂版に濁りを生じて、露光時に光の散乱を引き起こし、例えば細線の形成不良や点の形状不良など画像形成性が悪化してしまうといった悪影響が起きない範囲で実施すべきである。内添する利点として例えば表面が粗い紙の印刷等で感光性樹脂版のすべり性が改良されて擦り切れ現象が抑えられる等の効果が期待できる場合もあり、必要に応じて添加することができる。そのような感光性樹脂版への変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物の露光工程以降の接触する方法に関しても本発明実施の形態の一つである。

[0039] 以下、実施例、及び比較例により本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### [合成例]

##### <親水性共重合体Aの合成>

攪拌装置と温度調整用ジャケットを取り付けた耐圧反応容器に水125重量部、及び乳化剤(α-スルフォ(1-(ノニルフェノキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)のアンモニウム塩(商品名 アデカリアソープ 旭電化工業製)3重量部を初期仕込みとした。内温を重合温度80°Cまで昇温後、アクリル酸2重量部、メタクリル酸5重量部、ブタジエン60重量部、ステレン10重量部、ブチルアクリレート23重量部、t-ドデシルメルカプタンの油性混合液と、水28重量部、ペルオキソ二硫酸ナトリウム1.2重量部、乳化剤(商品名 アデカリアソープ 旭電化工業製)1重量部からなる水溶液をそれぞれ一定流速で5時間、及び6時間かけて添加した。その後1時間保って重合を完了した後冷却した。生成したラテックスを水酸化ナトリウムでpH7に調整した後、スチームストリッピングで未反応物を除去し最終的に固形分濃度40%で親水性重合体水溶液を得た。これを60°Cで乾燥し親水性

共重合体Aを得た。

[0040] [インキ絡みの評価]

インキ絡みはAI-3型フレキソ印刷機(伊予機械製)を用い、600LPI(容量 3. 8cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>)のアニロックスロールを用いて行った。インキは水性インキ「HW571AQP プロセスシアン(商品名 TOYO INK製)」を粘度15秒(Zhan粘度計 #4)に調整して使用した。被印刷体にはコート紙(商品名 パールコート 王子製紙製 坪量 106g / m<sup>2</sup>)を用いた。印刷速度は100m / minで行った。アニ圧はインキ絡みを加速させる目的で感光性樹脂版に過剰量のインキを供給する為、適正值より0. 02mm加圧して行った。また同様の目的でレリーフ表面の変形を大きくしインキ絡みが加速する様、印圧も適正值より0. 15mm加圧した条件で行った。上記印刷条件で100m印刷した後、アニロックスを感光性樹脂版から離した。そして、感光性樹脂版がアニロックスに接しない状態で10m印刷し感光性樹脂版表面の余分なインキを除去した。その後印刷機を停止、印刷版の網点部分へのインキの残留状態で評価を行った。評価する網点は画像内に配置した100、133、150、175LPI線数で、それぞれ線数が1、2、3、5%の面積率でデザインされており計16箇所の評価画像が存在する。この16箇所の網点のうちで画像面積の30%以上に渡ってインキが絡んだ網点の個数にて評価を行った。インキの絡み難い好適な版材では絡みは少なく、最高評価は0個になる。一方インキの絡みやすい版材の場合、インキの絡む網点の個数は必然的に多くなり最大16個所の網点にインキが絡むことになる。

[0041] [感光性樹脂版の表面濡れ性の評価]

感光性樹脂版の表面濡れ性は以下の方法で評価を行った。室温20°C、湿度70%の雰囲気下で、30dyne / cmの濡れ張力試験用混合液No. 30. 0(和光純薬製)をベタ版表面上に20mmの高さから0. 5ml滴下し、滴下後30秒後の液滴の直径(単位;mm)を測定し評価を行った。液滴の直径はX、Y方向の平均を取り、各サンプル3回測定してその平均値を結果とした。インキが絡み易い感光性樹脂版、即ち濡れ性が良い感光性樹脂版の液滴直径は大きく広がる結果になる。反対にインキが絡みにくいもの、即ち濡れ性が悪いものは液滴が広がりにくく直径が小さい為、液滴直径を測定することで濡れ性の比較が可能である。

## [0042] [処理効果の持続性評価]

ここで言う処理効果の持続性とは、以下に述べるように、溶剤及びUVインキに対する耐久性に関するものであり、それぞれの感光性樹脂版の表面濡れ性の評価は上記の方法に従った。

## 評価例1:処理効果耐溶剤テスト(浸漬テスト1)

作成した感光性樹脂版を酢酸エチル／イソプロピルアルコール=20／80(重量比)の溶剤に20°Cで4時間浸漬後、60°Cで4時間以上乾燥後の感光性樹脂版の表面濡れ性を評価した。

## 評価例2:処理効果耐UVインキテスト(浸漬テスト2)

作成した感光性樹脂版をフレキソ用UVインキ“UFL639 藍”(インクテック製)に20°Cで4時間浸漬後、イソプロピルアルコールでインキ洗浄を行った。この感光性樹脂版を60°Cで4時間乾燥後、感光性樹脂版の表面濡れ性を評価した。

## [0043] [Si濃度の測定]

感光性樹脂版の表面に存在する珪素の相対元素濃度はXPSにより測定を行った。測定条件は以下に記載するとおりである。

使用機器 : VG製 機器名ESCALAB250

励起源 : 単色化AlK  $\alpha$  15kV×10mA

分析面積 :  $300\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$  の楕円

取込領域

Survey Scan : 1, 100~0eV (定性分析用)

Narrow Scan : Cls、Ols、Si2p、S2p、Nals (定量分析、化学状態分析用)

Pass Energy

Survey Scan : 100eV

Narrow Scan : 20eV

定量は、Cls、Ols、Si2p、S2p、Nalsの面積強度、および相対感度係数を用いて相対元素濃度を算出し、単位はat%と表記した。用いた相対感度係数は、以下の通りであった。

Cl<sub>s</sub>:1. 00 Ols:2. 72 Si2p:0. 93 S2p:1. 67 Nals:8. 52

[0044] [実印刷での評価]

インキとして溶剤系のFBキング(藍色、東洋インキ製)を使用し、被印刷体には低密度ポリエチレンを用いた。アニロックスロールは800lpi(セル容積3. 8cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>)、クッションテープには3M1020(3M製)を使用して、200m / 分の速度で、5万部の印刷を実施した。評価する感光性樹脂版には画像内にベタ部分、独立点独立線、白抜き線と100、133、150、175lpi線数で、それぞれ線数が1、2、3、5%の面積率でデザインされたものを使用した。刷了前に特に網点部にインキが絡み、印刷を止めなければならない状態になった場合を“C”、刷了はできたがベタ濃度の低下や網点部の太りを生じた場合を“B”、刷了できベタ濃度の低下や網点部の太りも生じなかつた場合を“A”と評価した。

[0045] [実施例1]

上記合成例に示した親水性共重合体A30重量部、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(クレイトンKX405 シエル化学)25重量部、液状ポリブタジエン(LIR305 クラレ)30重量部、ヘキサメチレンジメタクリレート2. 5重量部、2-ブチル、2-エチルプロパンジオールジアクリレート8重量部、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン2重量部、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0. 3重量部を130°Cのニーダーを用いて均一に混練して感光性樹脂組成物を得た。

[0046] この組成物を120°Cの熱プレス機を使用し、ウレタン系の接着剤層を有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体とポリビニルアルコールとセルロースからなる粘着防止層を有するフィルムを用いて、1. 14mmの厚みに成形した。この感光性樹脂版には濁りがほとんど認められず透明性は維持されていた。この感光性樹脂版をJET-A2-HSS露光機(日本電子精機製)を用いてまず支持体側から全面露光600mJを行った後、反対面のフィルムを剥離し、ネガフィルムを介して画像露光5000mJを行った。次に界面活性剤として炭素数12から14の第二級アルコールのエチレンオキシド5モル付加物であるレオコールSC-80(ライオン製)5重量部、浸透剤としてジブチルジエチレングリコール1重量部および炭酸ナトリウム0. 4重量部を含む水系現像液を用い平型洗浄機(ロボ電子製)により未露光部の洗い出しを行った。60°Cで15

分乾燥した後、ケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行った。この感光性樹脂版をメタクリル変性されたシリコーン系化合物X-22-174DX(信越化学製)を0.1重量部含有させたエタノール／水混合液=1／9(重量比)に1分間浸漬後、60°Cで10分間乾燥を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[0047] [実施例2]

メタクリル変性されたシリコーン系化合物X-22-174DXにかえてメチルスチリル変性されたシリコーン系化合物KF-410(信越化学製)を使用した以外は実施例1と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[実施例3]

実施例2と同様な方法で得られた感光性樹脂版を用い、さらにケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて活性光線照射を行って目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[0048] [比較例1]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、露光及び洗い出し工程を行つて感光性樹脂版を得た。この感光性樹脂版を60°Cで15分乾燥後、ケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて同露光量で後露光を行い所定の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[0049] [実施例4]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、露光及び洗い出し工程を行つて感光性樹脂版を得た。この感光性樹脂版を60°Cで15分乾燥後、メタクリル変性されたシリコーン系化合物X-22-164A(商品名 信越化学製)の1重量%エタノール溶液に1分間浸漬後、さらに5分間乾燥させた。この感光性樹脂版をケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[実施例5]

X-22-164Aのかわりにフェノール変性されたシリコーン系化合物X-22-1621(信越化学製)を用いる以外は実施例4と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0050] [実施例6]

X-22-164Aのかわりにエポキシ変性されたシリコーン系化合物X22-163A(信越化学製)を用いる以外は実施例4と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [実施例7]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、露光及び洗い出し工程を行つて感光性樹脂版を得た。この感光性樹脂版を60°Cで15分乾燥した。それから、アサヒガードAG5850(旭硝子製、ポリフッ化エチレンおよびパーフルオロアルキル基を有するアクリル系共重合体のミネラルスピリット希釈物)を感光性樹脂版に吹き付け60°Cで1時間乾燥後、ケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0051] [実施例8]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、露光及び洗い出し工程を行つて感光性樹脂版を得た。この感光性樹脂版を60°Cで15分乾燥した。それから、高級脂肪酸エステル変性されたシリコーン系化合物X-22-715(商品名 信越化学製)を0.1重量部分散させたエタノール／水溶液=1／9(重量比)に浸漬した状態でケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [実施例9]

X-22-715のかわりにカルビノール変性されたシリコーン系化合物X-22-160AS(商品名 信越化学製)用いる以外は実施例8と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0052] [比較例2]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、露光及び洗い出し工程を行つて感光性樹脂版を得た。この感光性樹脂版を60°Cで15分乾燥した。それから、メチル基以外の官能基を有さないジメチルシリコーンオイルの1重量%のエタノール溶液に1分浸漬後、更に5分乾燥を行つた。この感光性樹脂版をケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0053] [実施例10]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、及び露光工程を行った。その後、界面活性剤として炭素数12から14の第二級アルコールのエチレンオキシド5モル付加物であるレオコールSC-80(ライオン製)5重量部、浸透剤としてジブチルジエチレングリコール1重量部、ポリエチレングリコールポリpriピレングリコール変性されたシリコーンオイルTSF4452(GE東芝シリコーン製)0.2重量部、炭酸ナトリウム0.4重量部からなる水系現像液を用いて平型洗浄機(ロボ電子製)により未露光部の洗い出しを行った。この感光性樹脂版に対し60°Cで30分乾燥を行った。この感光性樹脂版に対しケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行い、目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [実施例11]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、及び露光工程を行った。その後、水系現像液に添加するシリコーン系化合物をカルビノール変性されたシリコーン系化合物X-22-160AS(信越化学製)に変更した以外は実施例10と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0054] [実施例12]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、及び露光工程を行った。その後、水系現像液に添加するシリコーン系化合物をメタクリル変性されたシリコーン系化合物X-22-164A(信越化学製)に変更した以外は実施例10と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [実施例13]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、及び露光工程を行った。その後、水系現像液に添加するシリコーン系化合物をカルボキシル変性されたシリコーン系化合物X-22-162C(信越化学製)に変更した以外は実施例10と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

## [0055] [実施例14]

実施例1に記載の感光性樹脂に対し同条件で成形、及び露光工程を行った。その後、水系現像液に添加するシリコーン系化合物をアミノ基変性されたシリコーン系化

合物KF-393(信越化学製)に変更した以外は実施例10と同様な方法で目的の感光性樹脂版を得た。評価結果を表1に示す。

[表1]

例	疎水性物質	処理工程	処理後の活性光線 照射	評価結果			
				インキ 絡み	表面濡れ性 (mm)	処理効果の持続性 浸漬テスト1 (mm)	Si濃度測定 (at%) (浸漬テスト1後)
実施例1	メタクリル変性シリコーン	後露光後	無し	0	15	15	2.7 B
実施例2	メチルスチリル変性シリコーン	後露光後	無し	0	15	17	1.9 B
実施例3	メチルスチリル変性シリコーン	後露光後	有り	0	15	15	2.5 A
比較例1 無し	—	—	—	13	25	評価せず	— C
実施例4	メタクリル変性シリコーン	後露光前	有り	0	13	13	2.5 A
実施例5	フェノール変性シリコーン	後露光前	有り	0	16	16	評価せず 未実施
実施例6	エポキシ変性シリコーン	後露光前	有り	0	14	14	評価せず 2.2 A
実施例7	アクリル変性ブチ素化合物	後露光前	有り	0	17	評価せず	評価せず — A
実施例8	エステル変性シリコーン	後露光中	有り	0	15	16	評価せず 測定せず A
実施例9	カルビノール変性シリコーン	後露光中	有り	0	15	15	2.0 A
比較例2	ジメチルシリコンオイル	後露光前	有り	11	18	23	評価せず 0.01 C
実施例10	ポリエーテル変性シリコーン	洗浄中	有り	0	13	13	評価せず 測定せず A
実施例11	カルビノール変性シリコーン	洗浄中	有り	0	13	13	評価せず 2.3 A
実施例12	メタクリル変性シリコーン	洗浄中	有り	0	15	15	評価せず 測定せず A
実施例13	カルボキシル変性シリコーン	洗浄中	有り	0	16	16	評価せず 測定せず 未実施
実施例14	アミノ変性シリコーン	洗浄中	有り	0	16	16	評価せず 測定せず 未実施

## [0056] [比較参考例1]

参考例に示した親水性共重合体A30重量部、ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(クレイトンKX405 シェル化学 商品名)25重量部、液状ポリブタジエン(LIR305 クラレ 商品名)30重量部、ヘキサメチレンジメタクリレート2.5部、2-ブチル、2-エチルプロパンジオールジアクリレート8重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン2重量部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.3重量部、および高級脂肪酸エステル変性されたシリコーン系化合物X-22-715(信越化学製)0.5重量部を130°Cのニーダーを用いて均一に混練して感光性樹脂組成物を得た。

[0057] この組成物を120°Cの熱プレス機を使用し、ウレタン系の接着剤層を有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体とポリビニルアルコールとセルロースからなる粘着防止層を有するフィルムを用いて、1.14mmの厚みに成形した。この感光性樹脂版には濁りがほとんど認められず透明性は維持されていた。この感光性樹脂版をJET-A2-HSS露光機(日本電子精機製)を用いてまず支持体側から全面露光600mJを行った後、反対面のフィルムを剥離し、ネガフィルムを介して画像露光5000mJを行った。次に界面活性剤として炭素数12から14の第二級アルコールのエチレンオキシド5モル付加物であるレオコールSC-80(ライオン製)5重量部、浸透剤としてジブチルジエチレングリコール1重量部および炭酸ナトリウム0.4重量部を含む水系現像液を用い平型洗浄機(ロボ電子製)により未露光部の洗い出しを行った。60°Cで15分乾燥した後、ケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて後露光を行って目的の版感光性樹脂を得た。インキ絡みの評価をしたところ6箇所の網点でインキ絡みがみられ、実印刷評価でも“C”であった。

## [0058] [比較参考例2]

上記組成物を、高級脂肪酸エステル変性されたシリコーン系化合物X-22-715の使用量を2.0重量部とした以外は、比較参考例1と同様な方法で1.14mmの厚みに成形した。この感光性樹脂版には濁りが認められ、比較参考例1と同様の露光、洗浄及び後露光工程をして得られた感光性樹脂版の白抜き線が埋まる、網点の形状がブロードになるなど、画像再現性が著しく悪化した。

## [0059] [実施例15]

比較参考例1と同様な方法で得られた1. 14mmの厚みに成型された感光性樹脂版を用い、実施例12と同様の露光、洗浄、後露光を行って、目的の感光性樹脂版を得た。インキ絡みの評価では全く絡みが起こらず、実印刷評価でも“A”であった。シリコーンを少量、感光性樹脂に内部添加し、インキの絡みが少し発生し実印刷評価でも良い結果を得られなかった感光性樹脂版が本発明の方法により性能が改善されることが確認できた。

[0060] [実施例16]

感光性樹脂版として市販の水現像固体版AQS(デュポン製)を使用し、画像が形成する露光量を選んで露光した以外は実施例4と同様の方法で目的の感光性樹脂版を得た。同じくAQSを比較例1と同様の方法で露光、洗浄、後露光した感光性樹脂版とインキ絡みの評価を比較したところ、変性シリコーンでの処理をすることでインキ絡みが発生しなくなる事を確認した。

[0061] [実施例17]

感光性樹脂版として市販の水現像固体版コスマライト(東洋紡製)を使用し、画像が形成する露光量を選んで露光した以外は実施例4と同様の方法で目的の感光性樹脂版を得た。同じくコスマライトを比較例1と同様の方法で露光、洗浄、後露光した感光性樹脂版とインキ絡みの評価を比較したところ、変性シリコーンでの処理をすることでインキ絡みが発生しなくなる事を確認した。

[0062] [実施例18]

液状の感光性樹脂APR、F-320(旭化成ケミカルズ製)をALF-213E露光機(旭化成ケミカルズ製)上でカバーフィルムCF-82(旭化成ケミカルズ製)とベースフィルムBF-4B8(旭化成ケミカルズ製)の間に2. 84mmの厚みになるように挟み込み、ベースフィルム側から全面露光150mJを行った。その後、カバーフィルムの外側に配置したベタ画像、30、45、65lpi線数の網点を含むネガフィルムを介して画像露光500mJを行った。カバーフィルムを除去し未露光樹脂を回収した後、AL-400W洗浄機(旭化成ケミカルズ製)を用い、洗浄液W-10(旭化成ケミカルズ製)を用いて洗浄した。得られた感光性樹脂版をALF-200UP後露光機によりケミカルランプ、及び殺菌灯を用いて水中で後露光を行った。その後、エポキシ基で変性されたシリコーン化

合物X-22-173DX(信越化学製)1重量%のエタノール溶液に10分浸漬後、再びALF-200UP後露光機を用いてケミカルランプ、及び殺菌灯によって水中で露光して、目的の感光性樹脂版を得た。変性シリコーン化合物の処理前と変性シリコーン化合物で処理し露光した後のインキ絡みの評価を比較したところ、変性シリコーンでの処理をすることでインキ絡みが発生しなくなる事を確認した。

### 産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、凸版印刷用水現像感光性樹脂版の印刷性能を向上させるとともに、印刷時のトラブルを減少させる製版方法として利用できる。

## 請求の範囲

- [1] 露光工程、現像工程および後露光工程を含む凸版印刷用水現像感光性樹脂版の製造方法であって、露光工程以降に変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることを含む、上記方法。
- [2] 感光性樹脂が極性基含有ポリマーと疎水性ポリマーとを含むバインダーポリマー；エチレン性不飽和化合物；及び光重合開始剤を含む、請求項1記載の方法。
- [3] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物が、水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、フェニル基を含む芳香族炭化水素基、メチルスチリル基を含む芳香族炭化水素で置換された炭化水素基、ヒドロキシフェニル基を含む水酸基で置換された芳香族炭化水素基、アルコキシル基、(ポリ)エーテル基、ウレタン基から選ばれる1種以上の変性基を有するものである、請求項1または2に記載の方法。
- [4] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させた後に活性光線を照射することを含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。
- [5] 現像工程の後であって後露光工程の直前に変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させることを含む、請求項4記載の方法。
- [6] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する現像液を用いて現像することを含む、請求項4または5に記載の方法。
- [7] 変性シリコーン化合物が、水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、(ポリ)エーテル基からなる群から選ばれる1種以上の変性基を有するシリコーン化合物である、請求項6に記載の方法。
- [8] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と感光性樹脂版を接触させながら後露光工程を行うことを含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。
- [9] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液が現像液である、

請求項1記載の方法。

- [10] 変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する、凸版印刷用水現像感光性樹脂版を製造するための現像液。
- [11] (a) 1つまたは2つ以上の界面活性剤1～50重量部、(b) 変性シリコーン化合物0.01～20重量部、(c) アルキルグリコールエーテル0.2～20重量部、及び(d) アルカリビルダー0.1～10重量部を含有する、請求項10に記載の現像液。
- [12] 変性シリコーン化合物が水酸基、カルビノール基、エポキシ基、(メタ)アクリル酸エステル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、(ポリ)エーテル基からなる群から選ばれる1種以上の変性基を有するシリコーン化合物である、請求項10または11に記載の現像液。
- [13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の方法により作成された、凸版印刷用水現像感光性樹脂版。
- [14] 表面に珪素が0.1at%以上の相対元素濃度で存在する、凸版印刷用水現像感光性樹脂版。
- [15] 請求項13もしくは14に記載の凸版印刷用水現像感光性樹脂版であって、酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝20／80(重量比)の溶剤にて処理する前後における表面濡れ性指示薬直径の変化率が25%以下である、上記凸版印刷用水現像感光性樹脂版。
- [16] 請求項13もしくは14に記載の凸版印刷用水現像感光性樹脂版であって、酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝20／80(重量比)の溶剤にて処理した後における樹脂表面に珪素が0.1at%以上の相対元素濃度で存在する、上記凸版印刷用水現像感光性樹脂版。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019115

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/32, G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/32, G03F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-90892 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 April, 1998 (10.04.98), Full text (Family: none)	1,2,13
Y	JP 10-78657 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Full text (Family: none)	1,2,13
Y	JP 2003-107681 A (Asahi Kasei Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Par. No. [0053] (Family: none)	1,2,13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 2005 (16.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019115

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-292985 A (Sakata Inx Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017] (Family: none)	1,2,13
Y	JP 51-40206 A (Kabushiki Kaisha Sakata Shokai), 03 April, 1976 (03.04.76), Claims; page 2, lower right column to page 3, upper right column (Family: none)	1,2,13
Y	JP 52-13904 A (Tomio KOYAMA), 02 February, 1977 (02.02.77), Claims; page 2, upper left column to upper right column (Family: none)	1,2,13
A	JP 6-282082 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 October, 1994 (07.10.94), Full text (Family: none)	1-9,13
A	JP 61-47966 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March, 1986 (08.03.86), Full text (Family: none)	1-9,13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019115

**Box No. II      Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III      Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the inventions of claims 1-9 and 13 is in that a step wherein a photopolymer plate is brought into contact with a liquid containing a modified silicone compound and/or a fluorine compound is performed during or after the exposure step. Meanwhile the technical feature of the inventions of claims 10-12 is the composition of a developing liquid, and the technical feature of the inventions of claims 14-16 is in that the silicon concentration in the surface of a photopolymer plate is set within a certain range. Since these technical features are not the same or of a similar concept, there is no technical relationship among the inventions of claims 1-9 and 13, the inventions of claims 10-12 and (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-9, 13

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019115

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

the inventions of claims 14-16 involving a same or corresponding special technical feature. Consequently, these three groups of inventions cannot be considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1. 7 G03F7/32, G03F7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1. 7 G03F7/32, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-90892 A (東洋紡績株式会社) 1998. 0 4. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 13
Y	JP 10-78657 A (東洋紡績株式会社) 1998. 0 3. 24, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 13
Y	JP 2003-107681 A (旭化成株式会社) 2003. 04. 09, 【0053】 (ファミリーなし)	1, 2, 13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

16. 03. 2005

## 国際調査報告の発送日

05. 4. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

中澤 俊彦

2H 9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-292985 A (サカタインクス株式会社) 2002.10.09, 【特許請求の範囲】、【0016】～【0017】 (ファミリーなし)	1, 2, 13
Y	JP 51-40206 A (株式会社阪田商会) 1976.04.03, 特許請求の範囲、第2頁右下欄～第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1, 2, 13
Y	JP 52-13904 A (小山富実男) 1977.02.02, 特許請求の範囲、第2頁左上欄～右上欄 (ファミリーなし)	1, 2, 13
A	JP 6-282082 A (東洋紡績株式会社) 1994.10.07, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 13
A	JP 61-47966 A (旭化成工業株式会社) 1986.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 13

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9、13に係る発明は、露光工程以降に、感光性樹脂版を、変性シリコーン化合物および／またはフッ素化合物を含有する液と接触させる工程を設けることに、請求の範囲10-12に係る発明は、現像液の組成に、請求の範囲14-16に係る発明は、感光性樹脂版表面の珪素濃度を所定範囲となすことに、それぞれ技術的特徴を有しており、これら技術的特徴は同一の事項ではなく、また、類似の概念でもないから、請求の範囲1-9、13に係る発明、請求の範囲10-12に係る発明、及び請求の範囲14-16に係る発明の間に、同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係を見いだすことはできず、それら3つの発明群が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとはいえない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-9、13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。